

**FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION**

Patent Number: JP7076649  
Publication date: 1995-03-20  
Inventor(s): WATANABE ATSUSHI; others: 02  
Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK  
Requested Patent: ☐ JP7076649  
Application Number: JP19930283183 19931112  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L69/00; C08K5/49; C08L55/02; C08L61/06; C08L101/00  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To obtain a flame-retardant resin composition having excellent flame-retardance and good flexural modulus and useful for OA equipments or materials for various part items by compounding a thermoplastic resin containing a polycarbonate resin with a phosphorus compound and a thermosetting resin.

**CONSTITUTION:** This flame-retardant resin composition is composed of (A) 100 pts.wt. of a polycarbonate resin or a thermoplastic resin containing a polycarbonate resin and a resin other than polycarbonate resin, preferably a polymer blend of 99-30wt.% of a polycarbonate resin and 1-70wt.% of an ABS resin, (B) 5-20 pts.wt. of a phosphorus compound, preferably a phosphoric acid ester of the formula  $R<1>$  to  $R<3>$  are phenyl, O-cresyl, etc.; (n) is 0 or 1 and (C) 1-20 pts.wt. of a thermosetting resin, preferably a phenolic resin. When the component C is a novolak phenolic resin, the components B and C are mixed with each other at a ratio to satisfy the relationship of  $x/y=0.32$  to 1.00 wherein x is molar number of the phosphorus atom in the component B and y is molar number of the phenolic OH group of the phenolic resin.

Data supplied from the esp@cenet database - 12

731757

~~4-10-1995~~

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-76649

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P R			
C 0 8 K 5/49	K K M			
C 0 8 L 55/02	L L Z			
61/06	L N C			
101/00				

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平5-283183

(22) 出願日 平成5年(1993)11月12日

(31) 優先権主張番号 特願平5-174443

(32) 優先日 平5(1993)7月14日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

(72) 発明者 渡辺 淳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 日向野 正徳

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 宮田 喜明

東京都町田市旭町3丁目5番1号 電気化学工業株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【構成】 次の各成分 (A) ①ポリカーボネート系樹脂又は②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂、(B) 燐化合物、(C) 熱硬化性樹脂を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【効果】 本発明によれば、優れた難燃性及び良好な曲げ弾性率を有する難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の各成分を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

(A) ①ポリカーボネート系樹脂又は②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂

(B) 燐化合物

(C) 熱硬化性樹脂

【請求項2】 請求項1記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂99～30重量%及びABS系樹脂1～70重量%からなるポリマーブレンド100重量部、(B') 燐酸エステル5～20重量部、(C') フェノール樹脂1～20重量部を含有することを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項3】 (A) ①ポリカーボネート系樹脂又は②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂

(B) 燐化合物

(C) ノボラック型フェノール樹脂

を含有する樹脂組成物であって、燐化合物に含まれる燐原子のモル数 $x$ とノボラック型フェノール樹脂のフェノール性OH基のモル数 $y$ との比 $x/y$ が0.32～1.00であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 請求項3記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂99～30重量%及びABS系樹脂1～70重量%からなるポリマーブレンド100重量部、(B') 燐酸エステル5～20部、(C') ノボラック型フェノール樹脂1～20重量部を含有する樹脂組成物であって、燐酸エステルに含まれる燐原子のモル数 $x$ とノボラック型フェノール樹脂のフェノール性OH基のモル数 $y$ との比 $x/y$ が0.32～1.00であることを特徴とする難燃性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は難燃性樹脂組成物に関するものである。さらに詳しくは、ポリカーボネート系樹脂を含有する熱可塑性樹脂に、燐化合物及び熱硬化性樹脂を配合した難燃性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリカーボネート系樹脂は優れた機械的特性、熱的性質を有しているため、工業的に広く利用されている。しかしながら加工性、成形性に劣る問題点があるため他の熱可塑性樹脂とのポリマーブレンドが数多く開発されており、その中でもポリスチレン系樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン (ABS) 系樹脂、ポリエステル系樹脂等とのポリマーブレンドは自動車分野、OA機器分野、電子・電気分野等に広く利用されている。一方、近年、OA機器、家電製品等の用途を中心に、使用する樹脂材料の難燃化の要望が強く、これらの要望に答えるために多数の難燃性樹脂が開発検討さ

れている。従来、ポリカーボネート系樹脂を含む樹脂成分の難燃化には、主に塩素或いは臭素含有化合物などが使用され、多くの場合、さらにそれらの難燃剤に加えて三酸化アンチモンなどが難燃助剤として併用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする問題点】 ポリカーボネート系樹脂を含む樹脂の難燃化のために塩素或いは臭素含有化合物を使用した場合、難燃化の効果は比較的大きいが、火災発生時あるいは焼却処理時に、有毒性あるいは有害性の物質を発生する為、救急活動あるいは消火活動を困難にし、あるいは環境汚染を引き起こすなどの問題を有している。このため塩素或いは臭素含有化合物を全く含有しないか、或いは塩素或いは臭素含有化合物の量が少ない難燃性樹脂の開発が望まれている。また、難燃剤成分として三酸化アンチモン等の無機物質を使用した場合には、難燃性樹脂の機械的性質が低下する等の問題点を有していた。本発明はこれら従来の問題点を解決するものであり、その目的とするところは、優れた難燃性を有し、さらに曲げ弾性率の良好な難燃性樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【問題点を解決するための手段】 本発明者らは、本質的に塩素或いは臭素を含有しない難燃剤により、ポリカーボネート系樹脂または、ポリカーボネート系を1成分として含むポリマーブレンドについて、難燃性を改善するべく鋭意研究を重ねた結果、燐化合物及び熱硬化性樹脂を配合することにより、優れた難燃化効果が発現されるばかりでなく、良好な曲げ弾性率をも示すこと、さらに、燐化合物及びノボラック型フェノール樹脂を特定の比率で配合することにより、優れた難燃化効果が発現されることを見出し本発明に到達した。即ち本発明は、

(1) 次の成分 (A) ①ポリカーボネート系樹脂又は②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂

(B) 燐化合物

(C) 熱硬化性樹脂

を含有する難燃性樹脂組成物、

(2) (1) 記載の組成物が、(A') ポリカーボネート系樹脂99～30重量%及びABS系樹脂1～70重量%からなるポリマーブレンド100重量部、(B') 燐酸エステル5～20重量部、(C') フェノール樹脂1～20重量部を含有する難燃性樹脂組成物、

(3) (A) ①ポリカーボネート系樹脂又は②ポリカーボネート系樹脂及びポリカーボネート系樹脂以外の樹脂を含む熱可塑性樹脂

(B) 燐化合物

(C) ノボラック型フェノール樹脂

を含有する樹脂組成物であって、燐化合物に含まれる燐原子のモル数 $x$ とノボラック型フェノール樹脂のフェノ

3  
 ール性OH基のモル数 $y$ との比 $x/y$ が0.32~1.00である難燃性樹脂組成物、

(4) (3)記載の組成物が、(A')ポリカーボネート系樹脂99~30重量%及びABS系樹脂1~70重量%からなるポリマーブレンド100重量部、(B')磷酸エステル5~20部、(C')ノボラック型フェノール樹脂1~20重量部を含有する樹脂組成物であつて、磷酸エステルに含まれる磷原子のモル数 $x$ とノボラック型フェノール樹脂のフェノール性OH基のモル数 $y$ との比 $x/y$ が0.32~1.00であることを特徴とする難燃性樹脂組成物である。以下、本発明を詳細に説明する。

10  
 【0005】本発明で用いられるポリカーボネート系樹脂は、2価フェノール類とカーボネート前駆体とを溶液法または溶融法で反応せしめて製造されるものである。2価フェノールの代表的な例を挙げると、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン[ビスフェノールA]、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等が挙げられる。好ましい2価フェノールはビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系であり、更に好ましくは、ビスフェノールAを主原料とするものである。また、カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステルまたはハロホルメート等が挙げられ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、ジメチルカーボネート、2価フェノールのジハロホルメート及びそれらの混合物である。ポリカーボネート樹脂を製造するに当たり、これらの2価フェノールの1種以上を使用することができる。またこのようにして得られたポリカーボネート樹脂は2種以上を併用することもできる。本発明では好ましくはハロゲン非含有ポリカーボネートが用いられる。

【0006】本発明で使用されるポリカーボネート系樹脂以外の樹脂としては熱可塑性樹脂であれば特に制限無く有効に利用できる。それらの中の代表的なものを例示すれば、ポリスチレン系樹脂、ABS系樹脂、ポリエス  
 40  
 テル系樹脂(PBT、PET)をはじめとして、(変性)ポリエチレン、(変性)ポリプロピレン、(変性)エチレン・プロピレン共重合樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。これらの樹脂は2種以上を組み合わせて使用することも可能である。次に、これらのいくつかについて、更に詳しく説明する。

【0007】本発明で用いられるポリスチレン系樹脂は、芳香族ビニル系単量体を含有する不飽和単量体を重合することにより得られる重合体であり、さらには、該

重合体がゴム質重合体により改質された重合体をも包含するものである。不飽和単量体として用いられる芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\epsilon$ -ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。さらにこれらの単量体と共に、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体を使用できる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド等  
 20  
 が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。ポリスチレン系樹脂の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0008】ポリスチレン系樹脂の具体例としては、ポリスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体、およびそれらの  
 30  
 ゴム変性体等を挙げることができる。

【0009】本発明で用いられるABS系樹脂とは、ゴム質重合体に芳香族ビニル系単量体を含有するビニル系単量体をグラフト重合することにより得られるグラフト重合体であり、さらには、芳香族ビニル系単量体を含有するビニル系単量体を重合して得られる重合体と該グラフト重合体とのブレンド物をも包含するものである。グラフト重合体は、ガラス転移温度が10℃以下であるゴム質重合体に、芳香族ビニル系単量体および(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミド系単量体、不飽和ジカルボン酸無水物系単量体等から選ばれる1種以上の単量体をグラフト重合することにより得られる。芳香族ビニル系単量体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\epsilon$ -ブチルスチレン、ヒドロキシスチレン、ハロスチレン等が挙げられる。(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等が挙げられる。マレイミド系単量体としては、マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-  
 40  
 50

フェニルマレイミド等が挙げられる。不飽和ジカルボン酸無水物系単量体としては、無水マレイン酸等が挙げられる。これらの単量体はそれぞれ2種以上併用して用いることもできる。本発明で使用されるグラフト重合体に好ましく用いられる単量体は、スチレンと、アクリロニトリル及び/又はメタクリル酸メチルである。グラフト重合体の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合等の公知の方法が使用できる。

【0010】グラフト重合体に用いられるゴム質重合体を例示すると、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-スチレンブロック共重合体、水素添加ブタジエン-スチレンブロック共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン（ジエン成分）共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、スチレン-イソブレンブロック共重合体、水素添加スチレン-イソブレンブロック共重合体、ポリウレタン系ゴム、ポリアミド系ゴム、シリコン系ゴム等が挙げられる。本発明では好ましくは、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリル系ゴム、エチレン-プロピレン（ジエン成分）共重合体、シリコン系ゴム等が用いられる。

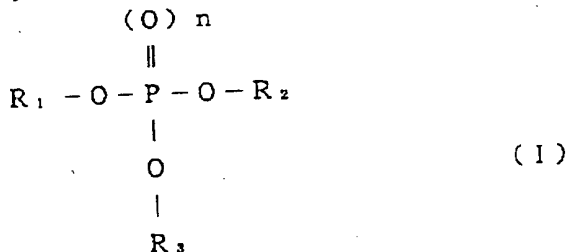
【0011】グラフト重合体とブレンドする重合体としては、前記のグラフト重合体に用いられる単量体を重合して得られる重合体を用いることができる。好ましく用いられる重合体は $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル共重合体、スチレン/アクリロニトリル共重合体、 $\alpha$ \*

\*-メチルスチレン/メタクリル酸メチル共重合体、スチレン/メタクリル酸メチル共重合体、 $\alpha$ -メチルスチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/アクリロニトリル/N-フェニルマレイミド共重合体、スチレン/N-フェニルマレイミド/無水マレイン酸共重合体等である。これらの重合体は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。これらの重合体の製造方法には、特に制約はなく塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの公知の方法が使用できる。

【0012】本発明においてポリカーボネート系樹脂とポリカーボネート系樹脂以外の樹脂とのポリマーブレンドを用いる場合、その配合割合はポリカーボネート系樹脂/ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂=99/1~30/70（重量比）の範囲が好ましく、より好ましくは95/5~40/60（重量比）の範囲である。ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂の割合が70重量比を越えると、ポリカーボネート系樹脂本来の特性が維持出来なくなる場合があり、好ましくない。また樹脂組成物に難燃性、及び曲げ弾性率が良好で、バランスのとれた物性を付与するためには、ポリカーボネート系樹脂以外の樹脂として、前記ABS系樹脂が好ましく使用される。

【0013】本発明で用いられる燐化合物は、燐原子を有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは一般式（I）で表される燐化合物が用いられる。

【化1】



式中 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は互いに独立に $C_1 \sim C_8$ アルキル基または適宜アルキル置換した $C_6 \sim C_{20}$ アリール基を示し、 $n$ は0または1である。これらの燐化合物を例示すると、燐酸エステルとしては、トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ（2-エチルヘキシル）ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス（イソプロピルフェニル）ホスフェート、トリス（*o*-フェニルフェニル）ホスフェート、トリス（*p*-フェニルフェニル）ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル（2-エチルヘキシル）ホスフェート、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、*o*-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート及びこれらの縮合物等が挙げられる。

【0014】亜燐酸エステルとしては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリブトキシエチルホスファイト、トリオレイルホスファイト、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、*o*-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート及びこれらの縮合物等が挙げられる。

【0014】亜燐酸エステルとしては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリブトキシエチルホスファイト、トリオレイルホスファイト、ジ（イソプロピルフェニル）フェニルホスフェート、*o*-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、2-メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェート及びこれらの縮合物等が挙げられる。

イト、トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリキシレニルホスファイト、トリス(イソプロピルフェニル)ホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、トリス(オ-フェニルフェニル)ホスファイト、トリス(p-フェニルフェニル)ホスファイト、トリナフチルホスファイト、クレジルジフェニルホスファイト、キシレニルジフェニルホスファイト、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスファイト、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスファイト、オ-フェニルフェニルジクレジルホスファイト、ジブチルホスファイト、モノブチルホスファイト、ジ-2-エチルヘキシルホスファイト、モノイソデシルホスファイト及びこれらの縮合物等が挙げられる。また、これ以外の燐化合物としては、トリフェニルホスフィンオキシド、トリクレジルホスフィンオキシド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等を挙げることができる。これら燐化合物は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。

【0015】これらの燐化合物の中で、式(I)において $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ が互いに独立にフェニル基、オ-クレジル基、p-クレジル基、m-クレジル基から選択される芳香族基で表されるリン酸エステルが好ましく用いられる。このような燐酸エステルとしては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等が挙げられる。これらの中で特に好ましくは、トリフェニルホスフェートが使用される。

【0016】これらの燐化合物の配合量は特に制限はないが、好ましくは(A)成分100重量部に対し1~30重量部の範囲である。更に好ましくは5~20重量部の範囲である。1重量部よりも少ない量では充分な難燃化効果が得られず、30重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐熱性の著しい低下、成型加工時の揮発分の増加等の弊害を生じる。

【0017】本発明で用いられる熱硬化性樹脂は、熱により分子間架橋による硬化反応を起こし、不溶不融の3次元網目構造を形成する樹脂であり、例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、フラン樹脂、グアナミン樹脂、キシレン樹脂、キシリレン樹脂、エポキシ樹脂等を挙げることができる。次にこれらの中で、フェノール樹脂について、更に詳しく説明する。

【0018】本発明で用いられるフェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド及び/又はケトン類を酸性又はアルカリ性触媒下、公知の方法で反応させて得られる。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノール、フェノキシフェノール、ヒドロキノ、レゾルシノール、ジヒドロキシフェニル、ビス(ヒドロキシフェニル)ペンタン、ジヒドロキ

シジフェニルメタン、ビス(ヒドロキシフェニル)ブタン、ジヒドロキシジフェニルスルホン、ジヒドロキシジフェニルケトン、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン等、及びこれらの混合物が挙げられる。

【0019】アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、グリオキサル等が挙げられる。また一分子中に少なくともフェノール性水酸基を一個有する芳香族モノアルデヒドも用いることができる。このような芳香族モノアルデヒドとして、o-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、 $\beta$ -レゾルシルアルデヒド、バニリン等が挙げられる。またケトン類としては、アセトン等が挙げられる。これらアルデヒド及び/又はケトン類は1種のみ用いても良いし、2種以上組み合わせて用いることもできる。本発明では、フェノール樹脂としてレゾール型、ノボラック型のどちらも使用することが可能であるが、好ましくはノボラック型フェノール樹脂が用いられる。また本発明においては、上記アルデヒド及び/又はケトン類の一部、或いは全部をジオール化合物及び/又はジシクロペンタジエンに置き換え、上記フェノール類と反応させて得られるノボラック型フェノール樹脂も用いることができる。好ましいジオール化合物としては、p-キシレン- $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジオール等が挙げられる。

【0020】ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合は、重量平均分子量が350~2800の範囲であることが好ましい。特に好ましくは、350~1900の範囲である。

【0021】熱硬化性樹脂の配合量は特に制限はないが、好ましくは(A)成分100重量部に対し1~30重量部の範囲である。更に好ましくは1~20重量部の範囲である。1重量部よりも少ない量では充分な難燃化効果及び良好な曲げ弾性率が得られず、30重量部よりも多い量では、得られる組成物の耐衝撃性の著しい低下等の弊害を生じる。

【0022】更に本発明において、ノボラック型フェノール樹脂を用いる場合は、燐化合物に含まれる燐原子のモル数 $x$ とノボラック型フェノール樹脂のフェノール性OH基のモル数 $y$ との比 $x/y$ が0.32~1.00の範囲にあるように配合量を決定する。好ましくは、0.40~0.90であり、特に好ましくは、0.60~0.70である。 $x/y$ が0.32未満の範囲及び1.00を超える範囲では充分な難燃化効果が得られないので、好ましくない。また、機械的性質や耐熱性の良好なバランスのとれた物性を与える難燃性樹脂組成物を得るためには、燐化合物の配合量を(A)成分100重量部に対し5~20重量部の範囲にして、更にノボラック型フェノール樹脂の配合量を $x/y$ が0.32~1.00の範囲を満たすようにしながら、(A)成分100重量部に対し1~30重量部の範囲、特に好ましくは1~2

9  
0重量部の範囲にする。1重量部よりも少ない量では充分な難燃化効果が得られず、30重量部よりも多い量では、樹脂組成物の耐衝撃性が著しく低下する等弊害を生じる。また、樹脂の燃焼時に燃焼した溶融樹脂が滴下する現象は、防災上好ましい現象ではない。このような樹脂の滴下を防止する目的に対し、本発明ではフッ素系樹脂、シリコンを配合することができる。

【0023】本発明で用いられるシリコンは、原則としてその分子構造中に

【化2】



骨格を有するものであれば特に制限はない。本発明で用いられるシリコンを例示すると、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、アミノ変性シリコン、メルカプト変性シリコン、エポキシ変性シリコン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。さらに、これらのシリコンは、分子数数百〜数百万の広範囲のもの40が使用でき、その形態はオイル状、ワニス状、ガム状、樹脂状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリジメチルシロキサンが用いられる。

【0024】本発明で用いられるフッ素系樹脂を例示すると、ポリ四フッ化エチレン、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等が挙げられる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。30フッ素系樹脂の形態は、エマルジョン状、懸濁状、マイクロフィブリル状、粉末状、粒状等如何なるものであってもよい。本発明では好ましくはポリ四フッ化エチレンが用いられる。

【0025】本発明で用いられるシリコン、フッ素系樹脂の量は、(A)成分の合計100重量部に対し、0.01〜5重量部の範囲である。シリコン、フッ素系樹脂の量が0.01重量部以下では充分な滴下防止効果が得られず、5重量部を越える場合は配合した樹脂組成物が成形品の外観不良、溶融粘度の増加等の不良現象を生ずる場合がある。本発明の難燃性樹脂組成物は、臭素40或いは塩素を含有する化合物を難燃化成分として使用せず、優れた難燃効果を発現するものであるが、通常用いられる公知の難燃化添加剤を併用することもできる。難燃化添加剤は、通常難燃化効果を有するものであ

れば特に制限はなく、赤磷、塩素或いは臭素含有化合物、アンチモン化合物、窒素化合物、硼素化合物、熱膨張性グラファイト、金属酸化物、金属水酸化物、アルカリ(土類)金属塩、ポリ核置換ヒドロキシルチレン等の難燃化添加剤が使用できる。これら難燃化添加剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いることも可能である。

【0026】樹脂及び難燃剤等の混合方法には特別の制限はなく、これらを均一に混合できる手段であればいずれの手段をも採用できる。例えば、押出機、ヘンシェル型ミキサー、パンバリーミキサー、ニーダー、加熱ロールなど各種の混合用機械による混合、混練等が適宜採用できる。

【0027】この際、必要に応じて難燃性を阻害しない範囲でその効果が発現する量の種々の充填材や添加剤等を配合できる。それらを例示するとガラス繊維、アスベスト、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、チタン酸カリウムウイスキー繊維、金属繊維、セラミックス繊維、ボロンウイスキー繊維等の繊維状充填材、マイカ、シリカ、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、ガラスビーズ、40ガラスバルーン、ガラスフレーク等の充填材や、離型剤、滑剤、可塑剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、老化防止剤、染(顔)料等の添加剤等が挙げられる。更にはポリマーブレンドの特性を向上させるための衝撃強度改良剤、相溶化成分等も配合することができる。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されない。

実施例1〜10、比較例1〜6

表1記載の各成分を表記載の配合割合で、ヘンシェルミキサーにて混合後、30mmφ2軸押出機(池貝鉄工社製、PCM-30)を使用し、250〜280℃で溶融混練押出しし、ベレタイザーによりベレット化した。このようにして得たベレットから射出成型機を用いてテストピースを作製し、燃焼性及び曲げ弾性率を評価した。結果を表1に示す。UL燃焼試験は、得られたベレットから射出成形にて127mm×12.7mm×1.6mmの燃焼テストピースを作製し、米国アンダーライターズ・ラボラトリー社のサブジェクト94(UL-94)垂直燃焼試験に従い測定した。酸素指数はJIS K-7201に従い測定した。曲げ弾性率はJIS K-7203に従い測定した。

【0029】

【表1】

	PC/ABS 重量部	TPP 重量部	N1 重量部	N2 重量部	難燃性		曲げ弾性率 kg/cm <sup>2</sup>
					OI	UL-94	
1	100/0	10	10	-	48.7	V-0	33000
2	80/20	10	10	-	28.5	V-1	32500
3	75/25	10	10	-	28.0	V-1	32500
4	70/30	10	5	-	30.0	V-0	32000
5	70/30	10	10	-	27.6	V-1	32500
6	70/30	15	10	-	29.7	V-0	31500
7	70/30	10	-	10	28.2	V-1	31000
8	70/30	15	-	10	30.4	V-0	30500
9	50/50	15	10	-	25.5	V-1	30000
10	50/50	15	-	10	26.0	V-1	30000
1	100/0	-	-	-	25.1	V-2	23000
2	70/30	-	-	-	23.5	B	21000
3	70/30	10	-	-	24.5	B	26000
4	70/30	15	-	-	25.0	B	-
5	70/30	-	10	-	24.7	B	-
6	70/30	-	-	10	24.5	B	-

B: 不合格

## 【0030】実施例11~17

表2記載の各成分を表記載の配合割合で、ヘンシェルミキサーにて混合後、30mmφ2軸押出機（池貝鉄工社製、PCM-30）を使用し、250~280℃で溶融混練押出し、ペレタイザーによりペレット化した。このようにして得たペレットから射出成型機を用いてテストピースを作製し、燃焼性を評価した。結果を表2に示

40 す。UL燃焼試験は、得られたペレットから射出成形にて127mm×12.7mm×1.6mmの燃焼テストピースを作製し、米国アンダーライターズ・ラボラトリー社のサブジェクト94（UL-94）垂直燃焼試験に従い測定した。

【0031】

【表2】



		(重量部)					r	難燃性 UL-94
		PC/ABS	TPP	N3	N4	N5		
実施例	11	100/0	10	10	-	-	0.33	V-0
	12	70/30	10	5	-	-	0.65	V-0
	13	70/30	10	-	10	-	0.62	V-0
	14	70/30	10	-	-	5	0.61	V-1
	15	70/30	15	-	10	-	0.90	V-0
	16	50/50	15	7.5	-	-	0.65	V-0
	17	50/50	15	10	-	-	0.49	V-1

【0032】なお、表1～2中の記号は以下の通りである。

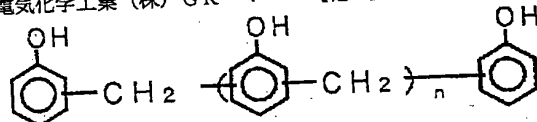
(A) PC : ポリカーボネート (三菱化成 (株) ノバレックス7030PJ)

(B) ABS : ABS樹脂 (電気化学工業 (株) GR-\*

\*2000)

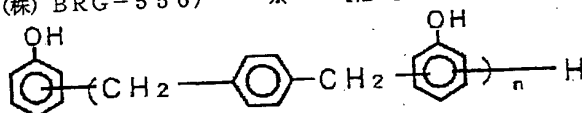
(C) TPP : トリフェニルフォスフェート (株) 大八化学工業所TPP)

(D) N1 : 平均構造式が次式【化3】



(重量平均分子量1100) で表されるノボラック型フェノール樹脂 (昭和高分子 (株) BRG-556)

※ (E) N2 : 平均構造式が次式【化4】



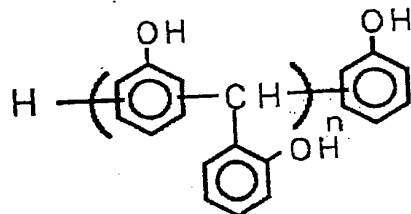
(重量平均分子量2800) で表されるノボラック型フェノール樹脂 (三井東圧化学 (株) XL-225-2L)

(F) N3 : 平均構造式が化3で示される化学式と同一であり、重量平均分子量900で表されるノボラック型フェノール樹脂 (昭和高分子 (株) BRG-555)

(G) N4 : 平均構造式が化4で示される化学式と同一であり、重量平均分子量1037で表されるノボラック型フェノール樹脂 (明和化成 (株) MEH7800)

(H) N5 : 平均構造式が次式

【化5】



(重量平均分子量350) で表されるノボラック型フェノール樹脂 (明和化成 (株) MEH7500)

(I) r : TPPに含有されるリン原子のモル数xとノボラック型フェノール樹脂のフェノール性OH基のモル数yとの比x/y

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、優れた難燃性及び良好な曲げ弾性率を有する難燃性樹脂組成物が提供され、電子・電気製品、OA機器などの用途、各種部品の材料として好適に使用できる。